



TETRAFLUOROETHYLENE TERPOLYMER

Patent number: JP9052920
Publication date: 1997-02-25
Inventor: RESURII MITSUCHIERU BUREA
Applicant: DU PONT
Classification:
- **international:** C08F214/26; C08F216/14
- **european:**
Application number: JP19960233674 19960816
Priority number(s): US19950002403P 19950817; US19960606132
19960223

Also published as:

 EP0759446 (A1)
 EP0759446 (B1)

Abstract not available for JP9052920

Abstract of corresponding document: **EP0759446**

Copolymers of tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, and perfluoro(ethyl vinyl ether) can be extruded at much higher rates than corresponding copolymers containing perfluoro(propyl vinyl ether).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

Tetrafluoroethylene terpolymer

Patent Number: ☐ [EP0759446](#), [B1](#)
Publication date: 1997-02-26
Inventor(s): BLAIR LESLIE MITCHELL (US)
Applicant(s): DU PONT (US)
Requested Patent: JP9052920
Application Number: EP19960112949 19960812
Priority Number(s): US19950002403P 19950817; US19960606132 19960223
IPC Classification: C08F214/26
EC Classification: [C08F214/26D](#)
Equivalents: CN1088718B, CN1151994, DE69601335D, DE69601335T
Cited Documents: [US4029868](#); [EP0056280](#)

Abstract

Copolymers of tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, and perfluoro(ethyl vinyl ether) can be extruded at much higher rates than corresponding copolymers containing perfluoro(propyl vinyl ether).

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-52920

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 214/26	MKQ		C 0 8 F 214/26	MKQ
216/14	MKZ		216/14	MKZ
// (C 0 8 F 214/26				
214: 28)				

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-233674	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 1007
(22) 出願日	平成8年(1996)8月16日	(72) 発明者	レスリー・ミツチエル・ブレア アメリカ合衆国ウエストバージニア州 26101バーカーズバーグ・レイクドライブ 42
(31) 優先権主張番号	60/002403	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉 (外1名)
(32) 優先日	1995年8月17日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	08/606132		
(32) 優先日	1996年2月23日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 テトラフルオロエチレン三元共重合体

(57) 【要約】

【課題】 応力亀裂耐性を犠牲にしないで押し出すことができるTFE/HFP共重合体を提供することが本発明の課題である。

【解決手段】 テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、およびベルフルオロ(エチルビニルエーテル)の共重合体はベルフルオロ(プロピルビニルエーテル)を含有する対応する共重合体よりはるかに大きい速度で押し出し成形することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラフルオロエチレン、2.8-約5.3のHFPIに相当する量のヘキサフルオロプロピレン、および0.2-3重量%のベルフルオロ(エチルビニルエーテル)を含んでなる部分的-結晶性共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本出願は1995年8月17日に同一発明者により出願された米国特許出願番号60/002,403の一部継続出願である。

【0002】

【発明の分野】 本発明は熔融二次加工可能なテトラフルオロエチレンの共重合体の分野である。

【0003】

【発明の背景】 Carlson は米国特許第4,029,868号(1977)で、共重合体中への0.5-3重量%のベルフルオロ(エチルビニルエーテル)またはベルフルオロ(プロピルビニルエーテル)のいずれかの加入による熔融二次加工可能な4-12重量%のHFPPを含有するテトラフルオロエチレン(TFE)およびヘキサフルオロプロピレン(HFP)の共重合体の改良を開示している。生ずる三元共重合体も熔融二次加工可能であり、屈曲寿命の減少なしに改良された高温引っ張り強さを有しており、そしてスナッチバック(snap-back)を示すため、熱収縮管として有用である。重合は Carlson によりそれぞれ米国特許第3,528,954号および第3,642,742号に記載されている溶媒方法または加えられた溶媒を用いる水性分散方法を使用して行われる。HFPIをHFPP含有量(重量%)に転化させるために開示されている倍数因数4.5を用いると、HFPP含有量は0.9-2.7の赤外HFPI指数(HFPI)範囲に相当する。実施例13はTFE/HFP/PEVE三元共重合体(4.5重量%のHFPPおよび1.2重量%のPEVE)を高い靱性を有すると開示しているが、実施例のほとんどはTFE/HFP/PPVE三元共重合体に関するものである。

【0004】 Carlson に続き、McDermott および Pierkarski はSIR H310(1986)で、改良された応力亀裂耐性を得るためにTFE/HFP/PPVE三元共重合体だけを開示することによりこの重合体の優位性を示しており、9-17重量%のHFPP含有量および0.2-2重量%のPPVE含有量でこの改良を得ている。HFPIをHFPP含有量(重量%)に転化させるために開示されている倍数因数3.2を用いると、HFPP含有量は約2.8-5.3のHFPI範囲に相当する。Carlson の '954および '868特許の非水性重合工程が照会されている。水性分散重合も開示されており、場合により単量体の拡散を促進させるためまたは開始剤を溶解させるために非反応性炭化弗素相を添加してもよい。SIR H310の目的は、同じ共重合体熔融粘度において応力亀裂耐性を増加させること、すなわち応力亀

2

裂耐性を高水準に保ちながら比較的速い押し出し速度を可能にすることである。SIR H310により解決される問題には、押し出し速度と応力亀裂耐性との間の妥協が含まれる。比較的速い押し出しを可能にする熔融粘度を有する共重合体は応力亀裂耐性をある程度犠牲にして提供された。

【0005】 この分野で一般的なように、Carlson 並びに McDermott および Pierkarskiの両者ともHFPP含有量はHFPIの測定を基にしている。この量は Bro および Sandt によりTFE/HFP共重合体に関する米国特許第2,946,763号の中に導入されている。Bro および Sandt はHFPIからHFPP含有量(重量%)を得るための倍数因数4.5も導入した。最近の検定法は別の倍数因数を導入しているが、種々の時間における赤外測定から演繹されるHFPI値が一般的に信頼性があるとみなされる。

【0006】 応力亀裂耐性を犠牲にしないで押し出すことができるTFE/HFP共重合体が望まれる。

【0007】

【発明の要旨】 本発明は、本質的にPPVEの代わりにPEVEを使用することにより、'868三元共重合体中に存在する量より多い量のHFPPを有するTFE/HFP/PEVE三元共重合体組成で高い押し出し速度および高い応力亀裂耐性の両者を与える。最高押し出し速度は高いだけでなく、驚くべきことに、それは応力亀裂耐性を犠牲にしないでSIR H130の三元共重合体で得られるものも越えている。

【0008】 それ故、本発明はテトラフルオロエチレン、2.8-約5.3のHFPIに相当する量のヘキサフルオロプロピレン、および0.2-3重量%のベルフルオロ(エチルビニルエーテル)を含んでなる部分的-結晶性共重合体と定義することができる。

【0009】

【発明の詳細な記述】 本発明のTFE/HFP/PEVE共重合体樹脂は対応するTFE/HFP/PPVE共重合体で得られるものより驚異的に高い速度で押し出すことができる。電線絶縁材としてのTFE/HFP/PEVE樹脂の熔融押し出しでは、PPVEを含有する対応する樹脂の1.5倍ほど速い電線速度で走行させることができ、これは非常に価値があり且つ商業的に意義ある改良である。

【0010】 以下で実施例により説明されているように、本発明のTFE/HFP/PEVE共重合体はPEVEの代わりにPPVEを含有する対応する樹脂の剪断速度より実質的に大きい、例えば少なくとも2倍の、剪断速度において毛管レオメーター中で注目すべきことにメルトフラクチャーを示さない。

【0011】 これも以下で実施例により説明されているように、本発明のTFE/HFP/PEVE共重合体はPPVEを含有する対応する樹脂よりたくさん且つより

迅速に熔融延伸にかけることができる。熔融延伸（「引落し」）はさまなければ押し出し中のメルトフラクチャーにより制限されるであろう速度を速めるためにある種の弗素重合体の加工において使用される技術であり、すなわち比較的大きい開口部を有するダイを使用しそして押し出された熔融体を所望する最終的寸法となるまで延伸することによる技術である。熔融延伸は一般的に、ダイ開口部の断面積対完成押し出し物の断面積の比として計算される引落し比により特徴づけられる。

【0012】本発明のTFE/HFP/PEVE共重合体はHFP I = 2.8 - 5.3、好適にはHFP I = 2.8 - 4.7、に相当するHFP含有量を有する。重合における生産性の理由のために、HFP I = 2.8 - 4.1に相当するHFP含有量が特に好ましい。HFP I は以下に概略記載されている赤外法により測定される。

【0013】本発明の共重合体のPEVE含有量は0.2 - 3重量%、好適には0.4 - 2重量%、の範囲である。共重合体中のPEVE含有量はこれも以下に概略記載されている赤外法により測定される。

【0014】当技術の専門家は、1種もしくはそれ以上の他の共重合可能な単量体を本発明のTFE/HFP/PEVE共重合体の中に加えることを認識するであろう。そのような他の単量体の量は、生成する共重合体が重合された状態の樹脂に関して、すなわち予め溶解されていない樹脂に関して、示差走査熱量計による熔融吸熱の検出により示された場合に、部分的に結晶性となるようなものである。

【0015】本発明の共重合体は一般的に $0.5 - 50 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲の熔融粘度(MV)を有する。 $1 - 10 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲のMVが好ましい。

【0016】当技術の専門家が認識するであろうように、本発明の共重合体の他の物理的性質は一般的にHFP I、PEVE含有量、およびMVに伴い変動するであろう。上記の範囲で可能な組み合わせの多様性のため、本発明の共重合体を一つのグループとして特徴づけるそのような他の性質に関する値を設定することは事実上不可能である。しかしながら、最近の商業的興味は一般的に少なくとも2000または3000サイクルの、好適には少なくとも4000サイクルの、MIT屈曲寿命を有する樹脂にある。当技術で既知のように、応力亀裂すなわち脆性、および屈曲寿命は使用時の製品の厚さに非常に大きく依存する。標準的な厚さを有する検体で測定されて比較的高いMIT屈曲寿命を有する共重合体は比較的厚い断面での比較的良好な靱性向きに使用すべきであるが、比較的低いMIT屈曲寿命を有する共重合体は比較的薄い断面での使用時に同等の靱性を有することができる。そのような比較的薄い断面は、例えば、フィルム、小直径の電線絶縁材、および発泡構造体の気泡壁で遭遇する。

【0017】本発明のTFE/HFP/PEVE共重合

体は、一般的に均質な共重合体組成を生ずるいずれかの重合方法により製造することができる。そのような方法には、水性媒体中での重合、非水性媒体中での重合、および混合媒体中での重合が包含される。後者の2つの重合系で使用される有機液体は一般的にはハロゲン化された化合物である。最近の環境的な関心を考慮すると、水性分散重合が好ましい。そのような方法は、例えば、SIR H130にTFE/HFP/PPVE共重合体に関して開示されている。

【0018】水性重合のためには、広範囲の温度を使用することができる。TFEのものと比べて低いHFPの反応性のために、比較的高い温度、例えば約 $95^\circ - 115^\circ \text{C}$ の範囲の温度、が有利である。以下の実施例で使用する水性半バッチ方法により本発明の共重合体を製造するためには $98^\circ - 108^\circ \text{C}$ の範囲の温度が好ましい。乳化重合で使用される界面活性剤は $103^\circ - 108^\circ \text{C}$ を越える温度では効果が比較的に少ないようであり、そして分散安定性を失う傾向がある。

【0019】TFE/HFP共重合体の分散重合における使用に適する界面活性剤を使用することができる。そのような界面活性剤には、例えば、米国特許第4,380,618号に開示されているベルフルオロオクタン酸アンモニウム(C-8)、ベルフルオロノナン酸アンモニウム(C-9)、並びにベルフルオロアルキルエタンスルホン酸およびそれらの塩が包含される。

【0020】TFE共重合体の乳化重合で一般的に使用される開始剤は、水溶性フリーラジカル開始剤、例えば過硫酸アンモニウム(APS)、過硫酸カリウム(KPS)、または過酸化二琥珀酸である。APSおよび/またはKPSが好ましい。

【0021】反応器に水、界面活性剤および単量体を充填し、選択された温度に加熱し、そして攪拌を開始した後、開始剤の溶液を指示された速度で加えて重合を開始する。圧力低下が、重合が開始したこと一般的な指示である。次に、TFE添加を開始しそして選択されたスキームに従い調節して重合を調整する。最初の開始剤溶液と同一であってもまたは異なってもよい開始剤溶液を一般的には反応全体にわたり加える。

【0022】TFE/HFP共重合の速度を調整するための数種の変法があり、そしてこれらを本発明のTFE/HFP/PEVE共重合体の重合用に適用できる。最初に全てのHFP単量体を予備充填しそして次にTFEを所望する全圧となるまで加えることがほとんどの変法に共通である。開始剤の注入および反応開始後に、追加のTFEを次に加えて選択された圧力を保つ。実際の重合速度を高めまたは低めるためそしてその結果として一定の全圧を保つために必要に応じて攪拌器の速度を変化させながら、TFEを一定速度で加えることができる。或いは、必要に応じて一定の圧力を保つためにTFEを加えながら、全圧および攪拌器速度の両者を一定に保つ

こともできる。第三の変法は、TFE供給速度を規則的に増加させながら重合を可変攪拌器速度において多段階で行うことである。

【0023】HFP単量体はTFE単量体より反応性ははるかに小さいため、高割合のHFPの加入を確実にするためにはHFP/TFE比を高く保つべきである。

【0024】反応器中へのPEVEの予備充填、予備充填およびその後の添加（ポンプ添加）またはポンプ添加のいずれかにより、PEVEを共重合体に加えることができる。TFEと比べたPEVEの反応性は、PEVEが反応器に予備充填される場合にPEVE添加の場合と比べて満足のいく均一なTFE/HFP共重合体が得られるようなものである。

【0025】

【実施例】弗素重合体組成は300℃で圧縮成形された0.095-0.105mm厚さのフィルム上でフーリエ変換赤外分光法を用いて測定された。HFP測定に関しては、米国特許第4,380,618号に記載されている方法が使用された。この方法の適用においては、約10.18mmおよび約4.25mmで見られる帯の吸収が使用された。HFP含有量はHFP指数（HFP I）、すなわち10.18mmの吸収対4.25mmの吸収の比、として表示される。HFP含有量（重量%）は3.2×HFP Iとして計算された。

【0026】PEVEは9.17mmにおける赤外帯から測定された。PEVE含有量（重量%）は1.3×9.17mm吸収対4.25mm吸収の比として計算された。9.17mmにおける吸収はTFE/HFP二元重合体基準フィルムを用いて測定され、9.17mm帯の上に重なる強い吸収を引算する。4.25mmの内部厚さの吸収は基準フィルムを使用せずに測定された。

【0027】弗素重合体の熔融粘度は米国特許第4,380,618号に記載されているように変更されたASTM方法D1238-52Tにより測定された。

【0028】弗素重合体樹脂の熱特性はDSCによりASTM D-4591-87の方法により測定された。報告されている熔融温度は二次熔融(second melting)時の吸熱のピーク温度である。

【0029】重合された状態の重合体粒子の平均寸法、すなわち未処理の分散液粒子(RDPS)は光子相関分光法により測定された。

【0030】ASTM D-2176に記載されている標準MIT耐折強度試験機を屈曲寿命(MIT屈曲寿命)を測定するために使用した。測定は冷水中で急冷された圧縮成形フィルムを用いて行われた。フィルム厚さは約0.008±0.0005インチ(0.20±0.013mm)であった。

【0031】以下では、断らない限り、示されている溶液濃度は溶媒である水と1種もしくはそれ以上の溶質との合計重量に基づく。分散液中の重合体固体分の示され

ている濃度は固体分と水性媒体との合計重量に基づき、そして重量分析法により、すなわち分散液を重量測定し、乾燥し、そして乾燥した固体分を重量測定することにより、または重量分析法と共に用いられる分散液比重の確立された相関法により、測定された。

【0032】実施例1

約1.5の長さ対直径および80重量部の水容量を有する、円筒形の、水平な、水で覆われ、パドルで攪拌されているステンレス鋼反応器に、50部の脱イオン水および0.36部のペルフルオロオクタン酸アンモニウム界面活性剤(C-8,Fluorad FC-143, 3M)の20重量%水溶液を充填した。反応器を35rpmでパドルで攪拌しながら、反応器を65℃に加熱し、真空にし、TFEを流し、再び真空にした。反応器温度を次に103℃に高め、そして0.22部(711mmHgの圧力上昇から計算された)の液体PEVEを反応器に注入した。温度が103℃で一定になった後に、圧力が437psig(3.1MPa)になるまでHFPを反応器にゆっくり加えた。次にTFEを反応器に加えて600psig(4.2MPa)の最終的圧力を得た。次に0.80重量%の過硫酸アンモニウム(APS)および0.80重量%の過硫酸カリウム(KPS)を含有する0.39部の製造したての開始剤水溶液を反応器に0.1部/分で充填した。次に、この同じ開始剤溶液を重合の残部のために反応器中に0.013部/分でポンプ添加した。反応器圧力における10psig(0.07MPa)の低下により示されるように重合が始まった後に、開始後から合計17.5部のTFEが反応器に加えられるまで追加のTFEを反応器に加えて圧力を600psig(4.2MPa)に保った。0.1部/分のTEF添加速度で反応時間は175分であった。攪拌器速度を調節することにより反応速度を一定に保った。反応期間の終りに、TFE供給および開始剤供給を停止し、そして攪拌を続けながら反応器を冷却した。反応器内容物の温度が90℃に達した時に、反応器をゆっくり排気した。大気圧近くまで排気した後に、反応器に窒素を流して残りの単量体を除去した。さらに冷却して、分散液を反応器から70℃以下で放出した。分散液の固体含有量は28.1重量%でありそして未処理の分散液の粒子寸法(RDPS)は0.188μmであった。機械的凝析後に、湿った重合体から過剰の水を圧縮しそして次にこの重合体を150℃の対流空気炉の中で乾燥することにより重合体を単離した。TFE/HFP/PEVE三元共重合体は2.70×10⁴Pa.sのMV、4.06のHEPI(13.1重量%のHFP)、0.68重量%のPEVE含有量、および241℃の融点を有していた。この重合体を13%の水を含有する湿った空気の中で1.5時間にわたり360℃に加熱することにより安定化させた。安定化された共重合体樹脂から成形されたフィルムはその時破壊するまでに10,900サイクルのMIT屈曲寿命

を有しており、本発明のPEVE三元共重合体が良好な屈曲寿命を有することを示していた。

【0033】 対照A

0.33部のPPVEをPEVEの代わりに使用し、HFPを435psig (3.1MPa) の圧力まで充填し、そしてバッチ全体への開始剤溶液のポンプ添加速度が0.009部/分であったこと以外は、実施例1の工程を一般的に繰り返した。分散液の固体含有量は29.9重量%でありそして未処理の分散液粒子寸法(RDPS)は0.176 μ mであった。TFE/HFP/PPVE三元共重合体は 2.08×10^3 Pa \cdot sのMVおよび252°Cの融点を有していた。高温¹⁹F NMR測定 *

*によると、HFP含有量は12.0重量% (HFP I = 3.75に相当する) でありそしてPPVE含有量は0.85重量%であった。安定化された共重合体樹脂から成形されたフィルムはその時破壊するまで6200サイクルのMIT屈曲寿命を有していた。

【0034】 実施例2-7

表1に示されている差以外は実施例1の工程に本質的に従った。註「nc」は実施例1から変化がないことを示す。生成物の性質も表にまとめられてある。データは本発明のPEVE三元共重合体が優れた屈曲寿命を有することを示している。

【0035】

表1. 実施例2-7に関する条件および結果

実施例:	2	3	4	5	6	7
実験条件:						
PEVE予備充填(部)	0.21	0.31	0.32	0.32	0.36	0.41
HFP圧力(MPa)	nc	nc	2.9	2.5	2.5	nc
開始剤ポンプ添加(部/分)	0.011	0.009	0.011	0.014	0.012	0.006
分散性質:						
固体分(重量%)	30.3	31.2	28.1	24.2	24.8	31.2
RDPS(μ m)	0.197	0.184	0.182	0.196	0.194	0.180
樹脂性質:						
MV (10 ³ Pa \cdot s)	3.28	3.32	2.86	4.09	3.32	5.60
HFP I	4.16	3.73	3.59	3.16	3.13	3.69
HFP含有量(重量%)	13.3	11.9	11.5	10.1	10.0	11.8
PEVE含有量(重量%)	0.60	1.40	1.06	1.00	1.27	1.40
融点(°C)	248	243	245	253	253	245
MIT屈曲寿命(サイクル)	12700	15400	8980	4090	5150	34100

実施例8

実施例1の一般工程により製造されそしてHFP I = 3.69、0.71重量%のPEVE含有量、およびMV = 2.37×10^3 Pa \cdot sを有するTFE/HFP/PEVE三元共重合体樹脂を毛管レオメーター法により350°CにおいてInstron[®] 毛管レオメーターを用いて評価した。0.0762cmの毛管直径を有するタングステンカーバイドダイ、2.54cmの毛管長さ、および90°の入り口角度を使用した。毛管ダイを通る重合体押し出し速度を変えることにより、10.4 s⁻¹ - 3470 s⁻¹の範囲の剪断速度が得られた。押し出し物は試験された剪断速度範囲全体にわたり滑らかで且つ歪みがなく、実施された最も高い剪断速度でもメルトフラクチャーの兆候は示さなかった。それとは対照的に、HFP I = 3.55、0.82重量%のPPVE含有量、およびMV = 2.44×10^3 Pa \cdot sを有するTFE/HFP/PPVE三元共重合体樹脂は104 s⁻¹以下の剪断速度においては滑らかな押し出し物を示したが、104 s⁻¹以上の剪断速度において鯨肌状の表面メルトフラクチャーを示して、それは剪断速度が増加するにつれてひどく増加して、押し出し物は1000 s⁻¹以上の剪断速度においては全体的に曲がってしまった。

【0036】 実施例9

30 実施例8で使用されたのと同じTFE/HFP/PEVE三元共重合体を一軸延伸下で350°Cにおいて重合体溶融物用の Goettfert Rheotens[®] 引っ張り試験機を使用して評価した。この試験では、均一に押し出された溶融ストランドを2つの逆に回転する車輪の間に挟み、車輪がストランドを一定の加速でストランドが破壊するまで伸ばす。破壊時に達したストランドの速度が重合体の延伸性質の測定値でありそして溶融延伸しようとする重合体の能力の指示値である。重合体を9.648 s⁻¹の剪断速度において毛管直径0.2cm、毛管長さ1cm、および180°の入り口角度を有する毛管ダイを通して押し出して溶融ストランドを形成した。ストランドを10.7cmの距離にわたり垂直に下方に押し出し、それを2つの逆に回転する車輪の間に挟み、その車輪が溶融ストランドを0.24 cm/s²の一定の加速で延伸した。ストランドは利用できる装置で達成可能な最高速度である120 cm/sの最終的な延伸速度まで滑らかに伸びた。それとは対照的に実施例8で使用されたTFE/HFP/PPVE三元共重合体対照樹脂は51 cm/sの取り出し速度までは滑らかに伸び、その時点でストランドが狭くなりそしてストランド厚さにおける全体

的な変動を受け始めた。熔融ストランドは77cm/sの取り出し速度において事実上破壊した。

【0037】実施例10および対照B

実施例8のTFE/HFP/PEVE三元共重合体樹脂を使用してAWG24固体銅導体(20.1ミル=0.51mm直径)上で、Nokia-Maillefer 60mm押し出し電線を用いて熔融延伸押し出し技術で絶縁的に押し出した。押し出し機は30/1の長さ/直径比を有しておりそして均一な熔融を与えるための一般的な混合スクリー(10 Saxtonの米国特許第3,006,029号を参照のこと)が備えられていた。ダイ直径は0.32インチ(8.13mm)であり、案内先端直径は0.19インチ(4.83mm)であり、そしてランドの長さ(land length)は0.75インチ(19.1mm)であった。引落し比は97であった。円錐長さは2インチ(51mm)でありそして水焼入れまでの空気間隙は33フィート(10

*m)であった。1500フィート/分(456m/分)から出発しそして数回増分して3000フィート/分(914m/分)まで増加する押し出しに関する、温度特徴、他の操作条件、および結果が表2に示されている。比較的大きい速度では、この方法は不安定となった。薄壁(0.164mm)絶縁材に対する非常に低い火花故障の発生を伴って得られる高い押し出し速度は、本発明のTFE/HFP/PEVE三元共重合体の性能利点を示している。それとは対照的に、HFP1=3.22、0.93重量%のPPVE含有量、およびMV=2.54×10³Pa・sを有するTFE/HFP/PPVE三元共重合体対照樹脂の同様な押し出しは約1900フィート/分(579m/分)までの速度で実施できた。条件および結果は表3に示されている。比較的大きい速度では、この方法は不安定となった。

【0038】

表2. 実施例10に関する押し出しのまとめ

温度 (° F / °C)						
後部	←←←←← 695/368 →→→→→					
中央後部	←←←←← 725/385 →→→→→					
中央	←←←←← 735/391 →→→→→					
中央前部	←←←←← 735/391 →→→→→					
前部	←←←←← 740/393 →→→→→					
クランプ	←←←←← 740/393 →→→→→					
アダプター	←←←←← 740/393 →→→→→					
クロスヘッド	←←←←← 740/393 →→→→→					
ダイ	←←←←← 765/407 →→→→→					
熔融	757/ 403	760/ 404	762/ 406	767/ 408	771/ 411	774/ 412
電線予備加熱	←←←←← 280/138 →→→→→					
<u>実験条件</u>						
電線速度 (m/分)	457	549	610	732	853	914
圧力 (MPa)*	7.0	8.1	8.7	9.1	9.6	11.6
<u>押し出し物性質</u>						
直径 (mm)	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84
静電容量 (pF/m)	195	194	194	195	192	187
コーティング長さ (km)	9.1	13.0	14.3	14.3	14.3	14.3
火花故障	1	0	2	1	3	4

* クロスヘッドにおける圧力

表3. 対照Bに関する押し出しのまとめ

温度 (°F/°C)		
後部	688/364	←←← 685/363 →→→
中央後部	←←←←←	720/382 →→→→→
中央	←←←←←	730/388 →→→→→
中央前部	735/391	←←← 730/388 →→→
前部	740/393	←←← 730/388 →→→
クランプ	745/396	←←← 735/391 →→→
アダプター	750/399	←←← 735/391 →→→
クロスヘッド	760/404	←←← 745/396 →→→
ダイ	760/404	←←← 765/407 →→→

	11		12
溶融		757/403	760/407
電線予備加熱		765/407	
実験条件		←←←←← 250/121 →→→→→	
ダイ直径(mm)		7.67	7.11
先端直径(mm)		4.83	4.45
円錐長さ(mm)		51	38
引落し比		99	86
電線速度(m/分)		305	518
圧力(MPa)*		5.1	10.7
押し出し物性質			
直径(mm)		0.79	0.79
静電容量(pF/m)		220	179
コーティング長さ(km)		9.1	18.3
火花故障		0	4

* クロスヘッドにおける圧力

本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

【0039】1. テトラフルオロエチレン、2.8-約5.3のHFPIに相当する量のヘキサフルオロプロピレン、および0.2-3重量%のペルフルオロ(エチルビニルエーテル)を含んでなる部分的-結晶性共重合体。

【0040】2. ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)の量が0.5-2.5重量%である、上記1の共重合体。

【0041】3. 該ヘキサフルオロプロピレンの量が2.8-4.1のHFPIに相当する、上記2の共重合体。

【0042】4. 該共重合体が $10 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ より大きくない熔融粘度を有する、上記1の共重合体。

【0043】5. 該共重合体が少なくとも2000サイクルのMIT屈曲寿命を有する、上記1の共重合体。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成11年(1999)9月21日

【公開番号】特開平9-52920
 【公開日】平成9年(1997)2月25日
 【年通号数】公開特許公報9-530
 【出願番号】特願平8-233674
 【国際特許分類第6版】

C08F 214/26 MKQ
 216/14 MKZ
 //(C08F 214/26
 214:28)

【FI】

C08F 214/26 MKQ
 216/14 MKZ

【手続補正書】

【提出日】平成9年7月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

{0025}

【実施例】弗素重合体組成は300℃で圧縮成形された0.095-0.105mm厚さのフィルム上でフーリエ変換赤外分光法を用いて測定された。HFP測定に関しては、米国特許第4,380,618号に記載されている方法が使用された。この方法の適用においては、約10.18 μm および約4.25 μm で見られる帯の吸収が使用された。HFP含有量はHFP指数(HFP I)、すなわち10.18 μm の吸収対4.25 μm の

吸収の比、として表示される。HFP含有量(重量%)は3.2×HFP Iとして計算された。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

{0026} PEVEは9.17 μm における赤外帯から測定された。PEVE含有量(重量%)は1.3×9.17 μm 吸収対4.25 μm 吸収の比として計算された。9.17 μm における吸収はTFE/HFP二元重合体基準フィルムを用いて測定され、9.17 μm 帯の上に重なる強い吸収を引算する。4.25 μm の内部厚さの吸収は基準フィルムを使用せずに測定された。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成11年(1999)10月26日

【公開番号】特開平9-52920
 【公開日】平成9年(1997)2月25日
 【年通号数】公開特許公報9-530
 【出願番号】特願平8-233674
 【国際特許分類第6版】

C08F 214/26 MKQ
 216/14 MKZ

//(C08F 214/26
 214:28)

【FI】

C08F 214/26 MKQ
 216/14 MKZ

【手続補正書】

【提出日】平成9年7月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【実施例】弗素重合体組成は300℃で圧縮成形された0.095-0.105mm厚さのフィルム上でフーリエ変換赤外分光法を用いて測定された。HFP測定に関しては、米国特許第4,380,618号に記載されている方法が使用された。この方法の適用においては、約10.18 μm および約4.25 μm で見られる帯の吸収が使用された。HFP含有量はHFP指数(HFP I)、すなわち10.18 μm の吸収対4.25 μm の

吸収の比、として表示される。HFP含有量(重量%)は3.2×HFP Iとして計算された。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】PEVEは9.17 μm における赤外帯から測定された。PEVE含有量(重量%)は1.3×9.17 μm 吸収対4.25 μm 吸収の比として計算された。9.17 μm における吸収はTFE/HFP二元重合体基準フィルムを用いて測定され、9.17 μm 帯の上に重なる強い吸収を引算する。4.25 μm の内部厚さの吸収は基準フィルムを使用せずに測定された。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.